



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nlegungsschrift
⑩ DE 40 30 399 A 1

⑤ Int. Cl.⁵:
C 08 F 10/06
C 08 F 8/00
C 08 F 299/00
C 08 G 81/02
// C 08 F 8/08, 8/20,
8/30, 8/34, 8/42, 8/46

⑳ Akt nz ichen: P 40 30 399.3
㉑ Anmeldetag: 26. 9. 90
㉒ Offenlegungstag: 2. 4. 92

DE 40 30 399 A 1

㉑ Anmelder:
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

㉒ Erfinder:
Schweier, Günther, Dr., 6701 Friedelsheim, DE;
Rieger, Bernhard, Dr., 6700 Ludwigshafen, DE;
Mühlhaupt, Rolf, Prof. Dr., 7800 Freiburg, DE;
Duschek, Thomas, 7808 Waldkirch, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Makromoleküle des Propylens mit einem funktionellen Kettenende

⑤⑦ Polymere und Oligomere des Propylens mit 0 bis 40 Gew.-% anderer C₂-C₈-Alk-1-ene, einem Zahlenmittel der Molmasse \overline{M}_n von 100 bis 100000, einer Molmassenverteilung $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ von 1 bis 3 und einem funktionellen Kettenende pro Makromolekül.
Die erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere des Propylens lassen sich zusammen mit polaren Polymerisaten copolymerisieren und eignen sich insbesondere als Haftvermittler und als Polymerlegierungskomponenten.

DE 40 30 399 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Polymere und Oligomere des Propylens mit 0 bis 40 Gew.-% anderer C_2-C_8 -Alk-1-ene, einem Zahlenmittel der Molmasse \overline{M}_n von 100 bis 100 000, eine Molmassenverteilung $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ von 1 bis 3 und einem funktionellen Kettenende pro Makromolekül.

Außerdem betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Polymerisate, ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Copolymerisaten aus diesen Polymerisaten und die hiernach erhältlichen Copolymerisate.

Für die Polymerisation von Alk-1-enen können neben unlöslichen, meist trägerschutzten Katalysatorsystemen auch lösliche Katalysatorsysteme eingesetzt werden. Als unlösliche Katalysatorsysteme werden dabei Feststoffkomponenten zusammen mit Aluminiumverbindungen verwendet, die neben Titan, Magnesium und Halogen noch eine Elektronendonatorverbindung enthalten. Die dabei erhältliche Polymerisate weisen in der Regel eine breite Molmassenverteilung auf und können chemisch unter Erhalt der Kettenstruktur in einer sogenannten "polymeranalogen Reaktion" nicht mehr weiter umgesetzt werden. Bei den löslichen Katalysatorsystemen handelt es sich um Komplexverbindungen von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems mit organischen Liganden, die in Verbindung mit oligomeren Aluminiumverbindungen eingesetzt werden (EP-A 1 85 918, EP-A 2 83 739 und GB-A 22 07 136). Die bei diesen Katalysatorsystemen verwendeten Komplexverbindungen enthalten als organische Liganden meist Cyclopentadienylgruppen, die mit dem Übergangsmetall II-Bindungen eingehen. Im Gegensatz zu den unlöslichen Katalysatorsystemen sind mit diesen löslichen Katalysatorsystemen Polymerisate erhältlich, die teilweise Vinylidenendgruppen aufweisen und damit einer polymeranalogen Reaktion unterworfen werden können.

In den EP-A 2 84 708 und 3 16 155 sowie der US-A 47 94 096 werden lösliche Katalysatorsysteme zur Polymerisation von Alk-1-enen beschrieben, bei denen als Komplexverbindung Bis(cyclopentadienyl)komplexe von Metallen der IV. Nebengruppe des Periodensystems verwendet werden, wobei die beiden Cyclopentadienylringe durch ein alkylsubstituiertes Silicium- oder Germaniumatom verbunden sind. Dabei können auch solche Übergangsmetallkomplexe eingesetzt werden, bei denen die Cyclopentadienylringe durch Alkylgruppen substituiert sind und die als weitere Liganden zwei an das Übergangsmetall gebundenen Halogene enthalten. Als oligomere Aluminiumverbindung werden dabei vorzugsweise lineare und cyclische Alumoxanverbindungen verwendet. Mit Hilfe derartiger Katalysatorsysteme sind Polymerisate verschiedener Alk-1-ene erhältlich, die sich u. a. durch ihre Molmasse, ihre Molmassenverteilung und die Art ihres Kettenendes unterscheiden, wobei einige von diesen ein olefinisch ungesättigtes Kettenende aufweisen.

Die auf diese Weise hergestellten Polymerisate sind unpolar, da sie außer aliphatischen Kettenstrukturen, die nur aus Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen bestehen, keine anderen Molekülteile enthalten. Daraus folgt, daß sie zusammen mit polaren Polymerisaten, beispielsweise mit Polycarbonaten, Polyamiden, Polyacrylnitrilen, Polyethylenterephthalaten oder Styrol-Acrylnitril-Copolymerisaten nicht eingesetzt werden können. Für viele Anwendungsbereiche ist es jedoch notwendig, Polymerisate mit unterschiedlichen Eigenschaften gemeinsam als sogenannte Polymerlegierungen oder auch als Copolymerisate einzusetzen, um auf diese Weise die guten Eigenschaften der beteiligten Polymerisate in vorteilhafter Weise zu kombinieren. Polyolefine müssen aufgrund ihrer schlechten Verträglichkeit mit polaren Polymerisaten vor einer Verwendung als Bestandteile von Polymerlegierungen oder Copolymerisaten durch Einführung von polaren Gruppen erst chemisch verändert werden, beispielsweise durch Pfropfen mit ungesättigten Carbonsäuren, Estern oder Anhydriden (EP-A 50 994, US-A 40 89 794, US-A 41 37 185). Derartige Pfropfreaktionen laufen in der Regel unkontrolliert ab und führen zu Polymerisaten, deren Molekülstruktur nicht mehr beliebig beeinflusst werden kann, was ihre Anwendungsmöglichkeiten deutlich einschränkt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuweichen und Polymerisate des Propylens zu entwickeln, die zusammen mit polaren Polymerisaten weiter copolymerisiert und legiert werden können.

Demgemäß wurden die eingangs definierten neuen Polymere und Oligomere des Propylens gefunden.

Bei den erfindungsgemäßen Polymerisaten handelt es sich um Polymere und Oligomere des Propylens mit 0 bis 40, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% anderer C_2-C_8 -Alk-1-ene. Als C_2 - bis C_8 -Alk-1-ene werden dabei insbesondere Ethylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en, oder Oct-1-en verwendet, wobei bei der Herstellung dieser Polymerisate die C_2 - bis C_8 -Alk-1-ene sowohl einzeln als auch Gemische zusammen mit dem Propylen copolymerisiert werden können. Besonders bevorzugt sind jedoch Propylenhomopolymerisate.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Polymerisate durch ein Zahlenmittel der Molmasse \overline{M}_n von 100 bis 100 000, insbesondere von 500 bis 50 000, eine Molmassenverteilung $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ von 1 bis 3, insbesondere von 1,5 bis 3 und ein funktionelles Kettenende pro Makromolekül gekennzeichnet. Unter "Funktionalität" versteht man dabei üblicherweise eine heteroatomhaltige Gruppe, die an einem C-Atom gebunden ist. Bevorzugt werden dabei heteroatomhaltige Gruppen, die mindestens ein Element aus der Gruppe Bor, Stickstoff, Sauerstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel oder Halogen enthalten, insbesondere Borane, Amine, Imine, Amide, Nitro-, Nitroso oder Azogruppen, Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride, Carbonsäureester, Epoxide, Ether, Hydroxygruppen, Silane, Phosphane, Mercaptane, Thioether, Sulfone, Sulfonsäure sowie Fluor, Chlor, Brom oder Jod.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate erfolgt durch Umsetzung eines Polymeren oder Oligomeren des Propylens mit 0 bis 40 Gew.-% anderer C_2-C_8 -Alk-1-ene und einem olefinisch ungesättigten Kettenende pro Makromolekül, einem Zahlenmittel der Molmasse \overline{M}_n von 100 bis 100 000 und einer Molmassenverteilung $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ von 1 bis 3 mit einer heteroatomhaltigen, organischen Verbindung, die in der präparativen organischen Chemie üblicherweise zur Einführung von funktionellen Gruppen in ein ungesättigtes Molekül verwendet wird. So läßt sich beispielsweise eine Borangruppe ohne Schwierigkeiten durch Umsetzung eines dialkylsubstituierten Borans mit dem ein olefinisch ungesättigtes Kettenende aufweisenden Polymeren in letzteres einführen. Derartige Reagenzien sind dem Fachmann bekannt, so daß sich eine näher Erläuterung über die

genauen Reaktionsbedingungen erübrigen. Als Beispiele für dafür gebräuchliche Reagenzien seien neben dialkylsubstituierten Boranen noch salpeterartige Säure und Amine zur Einführung von stickstoffhaltigen Gruppen, Anhydride, Peroxide und substituierte Carbonsäuren zur Einführung von sauerstoffhaltigen Gruppen, trisubstituierte Silane zur Einführung von siliciumhaltigen Gruppen, Phosphane zur Einführung von phosphorhaltigen Gruppen, Mercapcarbonsäuren zur Einführung von schwefelhaltigen Gruppen und Halogene sowie Halogenwasserstoffe zur Einführung von Halogenen genannt.

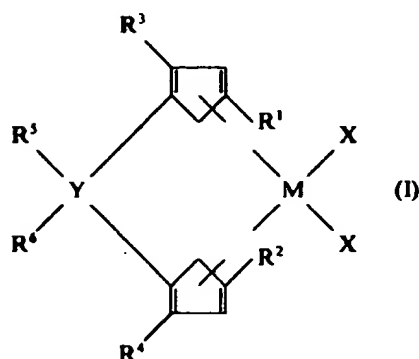
Wesentlich für die Herstellung der erfindungsgemäßen Polymerisate ist die Auswahl von Polymeren oder Oligomeren des Propylens mit 0 bis 40 Gew.-% anderer C_2-C_8 -Alk-1-ene und einem olefinisch ungesättigten Kettenende pro Makromolekül, einem Zahlenmittel der Molmasse \overline{M}_n von 100 bis 100 000 und einer Molmassenverteilung $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ von 1 bis 3 aus den in der Technik bekannten Polymerisaten des Propylens. Bevorzugt sind dabei vinylidenterminierte Polymere oder Oligomere des Propylens. Derartige Polymerisate sind erhältlich durch Polymerisation von Propylen, gegebenenfalls in Anwesenheit von einem, oder mehreren weiteren C_2-C_8 -Alk-1-enen mit Hilfe löslicher Katalysatorsysteme bei Drücken von 0,1 bis 100 bar, Temperaturen von -50 bis 150°C und Verweilzeiten von 0,1 bis 10 Stunden, in den üblichen, für die Polymerisation von Alk-1-enen verwendeten Reaktoren.

Ge eignete Reaktoren sind u. a. kontinuierlich oder absatzweise betriebene Rührkessel, wobei man gegebenenfalls auch eine Reihe von mehreren hintereinander geschalteten Rührkesseln verwendet werden.

Die Polymerisation kann sowohl in der Gasphase, in flüssigen Monomeren oder auch in inerten Lösungsmitteln durchgeführt werden.

Bei den, zur Herstellung der vinylidenterminierten Polymerisate verwendeten löslichen Katalysatorsystemen handelt es sich um Komplexverbindungen von Metallen der IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems mit organischen Liganden, die zusammen mit oligomeren Aluminiumverbindungen als Cokatalysatoren eingesetzt werden. Bevorzugt sind dabei Komplexverbindungen von Titan, Zirkonium, Vanadium und Hafnium mit Cyclopentadienylgruppen als organische Liganden, sowie oligomere Alumo-xane als Cokatalysatoren.

Katalysatorsysteme, die sich für die Herstellung von vinylidenterminierten Polymerisaten besonders gut eignen, enthalten neben einem Metallocenkomplex der allgemeinen Formel I



in der die Substituten folgende Bedeutung haben:

R¹, R² verzweigtes C₄- bis C₁₀-Alkyl, 5- bis 7gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits ein C₁- bis C₆-Alkyl als Substituent tragen kann, C₆- bis C₁₅-Aryl oder Arylalkyl;

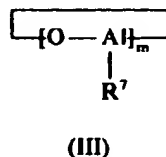
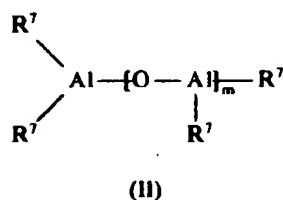
R³—R⁶ C₁- bis C₈-Alkyl,

M Titan, Zirkonium, Hafnium, Vanadium;

Y Silicium oder Germanium;

X Halogen oder C₁- bis C₈-Alkyl

eine offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindung der allgemeinen Formel II bzw. III als Cokatalysator



wobei R^7 eine $C_1 - C_4$ -Alkylgruppe bedeutet und m für eine Zahl von 5 bis 30 steht.

Für den Fall, daß das erfindungsgemäße Polymere oder Oligomere des Propylens als funktionelles Kettenende eine Carboxyl- oder eine Anhydridgruppe trägt, besteht noch die Möglichkeit, diese mit anorganischen Verbindungen zu den entsprechenden ionisierten Polymerisaten, sogenannte Ionomeren, umzusetzen. Geeignet sind dabei vor allem Alkaliverbindungen sowie Oxide und Salze von Alkalimetallen, Erdalkalimetallen oder Verbin-

dungen des Zinks mit organischen Säuren (US-A 32 64 272, US-A 34 37 718). Aufgrund der speziellen Struktur der erfindungsgemäßen Polymerisate enthält jedes Makromolekül dabei nur jeweils eine ionisierte Gruppe.

Aufgrund ihres funktionellen Kettenendes können die erfindungsgemäßen Polymerisate insbesondere auch mit polaren Polymerisaten zu neuen Copolymerisaten des Propylens umgesetzt werden, wobei die Verknüpfung am jeweiligen Kettenende stattfindet. Die Umsetzung erfolgt dabei bei Drücken von 1 bis 100 bar und Temperatur von 0 bis 300°C, vorzugsweise bei Drücken von 1 bis 50 bar und Temperaturen von 50 bis 250°C. Die Umsetzung kann in den in der Technik üblichen Reaktoren entweder absatzweise oder bevorzugt kontinuierlich durchgeführt werden. Geeignete Reaktoren sind u. a. gerührte Autoklaven.

Bei den erfindungsgemäßen einzusetzenden polaren Polymerisaten handelt es sich um solche Makromoleküle, die, bezogen auf die Monomereinheiten, eine ungleichmäßige Ladungsverteilung aufweisen, beispielsweise Polycarbonate, Polycaprolactone, Polyamide, Polyacrylnitrile, Polyethylenterephthalate, Polystyrole, Polysulfone, Polyetherketone, Polyurethane oder Styrol-acrylnitril-Copolymerisate. Bei der Herstellung dieser neuen, ebenfalls erfinderischen Copolymerisate können sowohl diese polaren Polymerisate als auch die das funktionelle Kettenende tragenden Polymere und Oligomere des Propylens im Überschuß verwendet werden.

Weiterhin besteht noch die Möglichkeit, derartige polare Polymerisate in einem Schritt beispielsweise mit Hilfe einer Friedel-Crafts-Alkylierung mit Polymeren und Oligomeren des Propylens mit einem olefinisch ungesättigten Kettenende pro Makromolekül zu ebenfalls neuen Copolymerisaten umzusetzen. Die dabei eingesetzten Polymere und Oligomere des Propylens enthalten 0 bis 40 Gew.-% anderer C₂-C₈-Alk-1-ene, ein Zahlenmittel der Molmasse \overline{M}_n von 100 bis 100 000 und eine Molmassenverteilung $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ von 1 bis 3.

Die erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere des Propylens eignen sich gut zur selektiven Umsetzung mit polaren Polymerisaten. Die Ausbeuten an Copolymeren sind dabei in der Regel recht hoch. Da die erfindungsgemäßen Polymere und Oligomere des Propylens jeweils nur ein funktionelles Kettenende pro Makromolekül aufweisen, kann deren Reaktion mit den polaren Polymerisaten gut kontrolliert werden. Die dabei erhältlichen, ebenfalls erfindungsgemäßen Copolymerisate können insbesondere als Bestandteile von Polymerlegierungen und als Haftvermittler verwendet werden.

Beispiele

1. Herstellung eines Polypropylens durch Katalyse mit Hilfe von Metallocenen

In einem Rührautoklaven mit einem Nutzvolumen von 1 l wurden 350 ml getrocknetes Toluol vorgelegt und anschließend mit einer Lösung von 0,45 g Methylalumoxan (durchschnittliche Kettenlänge $m=20$) in 30 ml Toluol versetzt. Dabei wurden pro Liter des Lösungsmittels $7,6 \cdot 10^{-3}$ mol Aluminium verwendet. Anschließend wurde eine Lösung von $2,53 \cdot 10^{-6}$ mol Diethylsilandiyl (-3-tert-butyl-5-methylcyclopentadienyl) zirkoniumdichlorid [Darstellung siehe Journal of Organometallic Chemistry, 369 (1989), 359-370] in 20 ml Toluol hinzugefügt, so daß das atomare Verhältnis zwischen Aluminium und Zirkonium 300 : 1 betrug. Diese Mischung wurde zunächst 30 min lang gerührt und anschließend wurde Propylen bei einem Druck von 2 bar eingepreßt und bei konstantem Druck und bei einer Reaktionstemperatur von 80°C polymerisiert. Nach einer Reaktionsdauer von 60 min entfernte man das unverbrauchte Propylen und fügte dem Reaktionsgemisch anschließend ein Gemisch aus 1 l Methanol und 10 ml konzentrierter Salzsäure hinzu. Das ausgefallene Oligomere wurde abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Man erhielt 18,6 g eines Oligomeren des Propylens mit einem Zahlenmittel der Molmasse \overline{M}_n von 800, einer Molmassenverteilung $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ von 2,3 und einer Isotaktizität von 96%. Die olefinisch ungesättigte Endgruppe des erhaltenen Oligomeren wurde mittels ¹H- und ¹³C-Kernresonanzspektroskopie nachgewiesen.

2. Herstellung von Polypropylen mit einem funktionellen Kettenende pro Makromolekül

a) Anhydrid-terminiertes Polypropylen

Eine Mischung von 40 g des in 1. hergestellten vinylidenterminierten Polypropylens wurde unter Stickstoff mit 10 g Maleinsäureanhydrid 6 Stunden auf 160°C und anschließend 2 Stunden auf 220°C erhitzt. Danach wurde überschüssiges Maleinsäureanhydrid im Vakuum entfernt. Man erhielt ein Polypropylen mit Anhydridfunktionen. Die Ausbeute betrug 92%, bezogen auf den Gehalt an Carboxylfunktionen. Der Anhydridgehalt wurde durch ¹H-Kernresonanzspektroskopie, Infrarotspektroskopie sowie durch Titration ermittelt.

b) Mercaptan-terminiertes Polypropylen

Eine Mischung aus 10 g des in 1) hergestellten Polypropylens wurde unter Stickstoff mit 2 ml Thioessigsäure und 80 mg Azoisobutyronitril in 50 ml Toluol 4 Stunden lang auf 80°C erhitzt. Anschließend wurde die dabei erhaltene Mischung durch vierstündiges Erhitzen mit 20 ml einer 1-n Kalilauge in Ethanol/Wasser (50 : 50) bei 90°C hydrolysiert und danach das Lösungsmittel verdampft. Man erhielt ein Polypropylen mit Mercaptanendgruppen. Die Ausbeute betrug 88%, bezogen auf den Gehalt an Mercaptangruppen. Dieser wurde durch Titration ermittelt.

c) Epoxid-terminiertes Polypropylen

Eine Lösung von 25 g des in 1) hergestellten Polypropylens in 400 ml Chloroform wurde mit einer Lösung von 10 g m-Chlorbenzoesäure in 300 ml Chloroform 6 Stunden lang bei 20°C gerührt. Danach wurde das Lösungs-

mittel zur Hälfte abdestilliert, das Polypropylen aus 1 l Methanol ausgefällt und bei 60°C 4 Stunden lang im Vakuum getrocknet. Man erhielt ein Polypropylen mit Epoxidendgruppen. Die Ausbeute betrug 84%, bezogen auf den Gehalt an Epoxidgruppen. Dieser wurde durch ¹H-Kernresonanzspektroskopie und durch Titration bestimmt.

d) Brom-terminiertes Polypropylen

Eine Lösung von 25 g des in 1) hergestellten Polypropylens in 100 ml Tetrachlorkohlenstoff wurde mit einer 1-molaren Bromlösung in Tetrachlorkohlenstoff bei 20°C titriert. Man erhielt ein Polypropylen mit Bromendgruppen. Die Ausbeute betrug nahezu 100%, bezogen auf den Bromgehalt. Dieser wurde durch Elementaranalyse ermittelt.

e) Carbonsäure-terminiertes Polypropylen

Eine Mischung aus 40 g des in 1) hergestellten Polypropylens, 400 ml Toluol, 10 g Thioglykolsäure und 100 mg Azoisobutyronitril wurde 10 Stunden lang bei 80°C gerührt und danach auf 120°C erhitzt. Nach Verdampfen der flüchtigen Anteile im Vakuum konnte man ein Polypropylen mit Carbonsäureendgruppen isolieren. Die Ausbeute betrug 82%, bezogen auf den Gehalt an Carbonsäuregruppen. Dieser wurde durch Titration bestimmt.

f) Carbonsäureester-terminiertes Polypropylen

Analog Beispiel 2e) wurde 40 g des in 1) hergestellten Polypropylens in 400 ml Toluol mit 11,5 g Thioglykolsäureethylester und 100 mg Azoisobutyronitril umgesetzt. Nach der Aufarbeitung wurde der Ester mit ethanolischer Kalilauge verseift und der Carbonsäuregehalt wie in Beispiel 2e) ermittelt. Die Ausbeute betrug 89,5%, bezogen auf den Carbonsäureestergehalt.

g) Ionomer-Polypropylen

Eine Mischung aus 20 g des in 2e) hergestellten, mit Carbonsäuren terminierten Polypropylens wurde bei 200°C 30 Minuten lang mit 29 g Zinkacetatdihydrat unter Wasserstrahlvakuum erhitzt, bis der Gehalt an Carbonsäuregruppen auf weniger als 10% abgesunken war.

h) Silan-terminiertes Polypropylen

Eine Lösung von 2,5 g des in 1) hergestellten Polypropylens in 100 ml Toluol wurde bei 80°C mit 10 g Triethoxysilan und 1 ml einer Lösung von 10 mg Hexachloroplatinat in 10 ml Isopropanol versetzt. Nach 4 Stunden wurde die Lösung weitere 6 Stunden lang bei 80°C am Rotationsverdampfer erhitzt. Man erhielt ein Polypropylen mit einem elementaranalytisch ermittelten Silangehalt von 2,7%. Die Ausbeute betrug 93%, bezogen auf den Silangehalt.

i) Hydroxy-terminiertes Polypropylen

Eine Mischung aus 40 g des in 1) hergestellten Polypropylens, 200 ml Toluol, 10 mg Azoisobutyronitril und 7 g Mercaptoethanol wurde 8 Stunden lang bei 80°C unter Stickstoff erhitzt. Danach fällte man das Polypropylen durch Zusatz von 1 l Methanol aus und filtrierte das Polymerisat ab. Man erhielt ein Polypropylen mit Hydroxyendgruppen. Die Ausbeute betrug 80%, bezogen auf den Hydroxygehalt. Dieser wurde durch Titration bestimmt.

j) Boran-terminiertes Polypropylen

Eine Lösung von 80 g in 1) hergestellten Polypropylens in 500 ml Toluol wurde mit einer Lösung von 12 g 9-Borabicyclo(3,3,1)nonan in 100 ml Tetrahydrofuran 4 Stunden lang bei 20°C und danach 1 Stunde bei 40°C umgesetzt. Das Polypropylen wurde aus Methanol ausgefällt. Die Ausbeute an boran-terminiertem Polypropylen betrug 96%, bezogen auf den Borgehalt. Dieser wurde durch Titration mit Wasserstoffperoxid ermittelt.

3. Umsetzung des durch eine funktionelle Gruppe terminierten Polypropylens mit polaren Polymeren

a) Hydroxy-terminiertes Polypropylen und Polycaprolacton

Eine Mischung aus 20 g des in Beispiel 2j) hergestellten Polypropylens und 40 g Caprolacton wurde in Gegenwart von 0,05 g Dibutylzinnlaurat 6 Stunden lang auf 220°C erhitzt. Anschließend wurden die noch verbliebenen Hydroxygruppen analog Beispiel 2i) bestimmt. Aus den noch verbliebenen Hydroxygruppen konnte man auf eine Ausbeute von 70% an Copolymerisat schließen.

b) Mercaptan-terminiertes Polypropylen und Polystyrol

Eine Mischung aus 5 g des in Beispiel 2b) hergestellten Polypropylens, 80 ml Toluol und 60 g Polystyrol wurde unter Stickstoff in Gegenwart von 0,05 g Azoisobutyronitril 8 Stunden bei 80°C erhitzt und das gebildete

Copolymerisat danach mit Methanol ausgefällt.

c) Mercapto-terminiertes Polypropylen und Styrol/Acrylnitril

- 5 Analog Beispiel 3b) wurden 5 g des in Beispiel 2b) hergestellten Polypropylens mit 42 g Styrol und 18 g Acrylnitril umgesetzt.

d) Anhydrid-terminiertes Polypropylen und Polyamid

- 10 69 g Sebazinsäuredimethylester und 80 g Diaminododecan wurden bei 250°C unter Wasserstrahlvakuum 4 Stunden lang kondensiert, bis sich ein aminotermi- niertes Polyamid mit einem Amingehalt von 1,2 Val/kg gebildet hatte. Danach wurden unter Stickstoff 10 g dieses Polyamids bei 250°C 4 Stunden lang mit 10 g des in Beispiel 2a) hergestellten Polypropylens erhitzt. Das erhaltene Copolymerisat wurde zunächst vermahlen und anschließend mit Heptan extrahiert. Die Ausbeute lag 90%.

15 e) Polypropylen und Poly(2,6-dimethyl-phenylether)

- 50 g des in 1) hergestellten vinylidenterminierten Polypropylens wurden zusammen mit 219 g Poly(2,6-dime-
thyl-phenylether) (Zahlenmittel $\overline{M}_n = 50\,000$) in 2 l 1,2,4-Trichlorbenzol auf 40°C erwärmt, mit 5 g wasserfreiem
20 Aluminiumtrichlorid versetzt und zuerst 4 Stunden bei 20°C und danach 12 Stunden bei 78°C umgesetzt. Anschließend wurde das Copolymerisat aus Methanol ausgefällt. Man erhielt 225 g Copolymerisat, die Ausbeute bei dieser Friedel-Crafts-Alkylierung lag bei 95%.

f) Polypropylen und Polystyrol

- 25 Eine Mischung aus 50 g des in 1) hergestellten Polypropylens und 200 g Polystyrol wurde mit 5 g wasserfreiem Aluminiumtrichlorid in 2 l 1,2,4-Trichlorbenzol analog dem Beispiel 3e) zu Reaktion gebracht. Man isolierte durch Ausfällen in Methanol 242 g Copolymerisat, die Ausbeute bei dieser Friedel-Crafts Alkylierung lag bei 96%.

30 Patentansprüche

1. Polymere und Oligomere des Propylens mit 0 bis 40 Gew.-% anderer C_2-C_8 -Alk-1-ene, einem Zahlen-
mittel der Molmasse \overline{M}_n von 100 bis 100 000, einer Molmassenverteilung $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ von 1 bis 3 und einem
35 funktionellen Kettenende pro Makromolekül.
2. Polymere und Oligomere des Propylens nach Anspruch 1, die ein Zahlenmittel der Molmasse \overline{M}_n von 500 bis 50 000 aufweisen.
3. Polymere und Oligomere des Propylens nach den Ansprüchen 1 oder 2, die eine Molmassenverteilung
40 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ von 1,5 bis 3 aufweisen.
4. Polymere und Oligomere des Propylens nach den Ansprüchen 1 bis 3, die pro Makromolekül ein funktio-
nelles Kettenende mit mindestens einem Element aus der Gruppe Bor, Stickstoff, Sauerstoff, Silicium,
Phosphor, Schwefel oder Halogen enthalten.
5. Verfahren zur Herstellung der Polymere und Oligomere gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, daß man ein Polymeres oder Oligomeres des Propylens mit 0 bis 40 Gew.-% anderer C_2-C_8 -Alk-
45 1-ene und einem olefinisch ungesättigten Kettenende pro Makromolekül, einem Zahlenmittel der Molmas-
se \overline{M}_n von 100 bis 100 000 und einer Molmassenverteilung $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ von 1 bis 3 einer heteroatomhaltigen
organischen Verbindung umsetzt.
6. Copolymerisat des Propylens, erhältlich durch Umsetzung der Polymere und Oligomere nach den An-
sprüchen 1 bis 4 mit polaren Polymeren.
50 7. Verfahren zur Herstellung der Copolymerisate gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die
Umsetzung bei Temperaturen von 0 bis 300°C und bei Drücken von 1 bis 100 bar durchführt.
8. Copolymerisate des Propylens, erhältlich durch Umsetzung von Polymeren und Oligomeren des Propy-
lens mit 0 bis 40 Gew.-% anderer C_2-C_8 -Alk-1-ene und einem olefinisch ungesättigten Kettenende pro
Makromolekül, einem Zahlenmittel der Molmasse \overline{M}_n von 100 bis 100 000 und einer Molmassenverteilung
55 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ von 1 bis 3 mit polaren Polymeren.